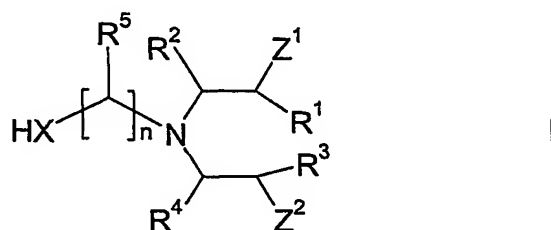


Verfahren zur Herstellung von hypervverzweigten Polymeren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hypervverzweigten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der allgemeinen Formel I



- 10 in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

X Schwefel oder Sauerstoff,

- 15 R^1, R^3 verschieden oder gleich und gewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl,

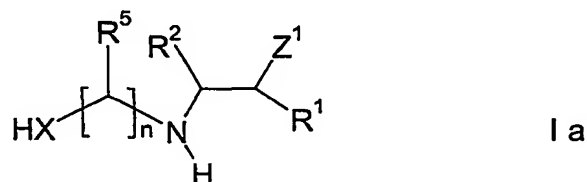
R^2, R^4 verschieden oder gleich und gewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl,

- 20 Z^1, Z^2 verschieden oder gleich und gewählt aus $COOH$ und $COOR^6$, wobei die Reste R^6 verschieden oder gleich sind und ausgewählt aus C_1 - C_6 -Alkyl, Formyl, CO - C_1 - C_6 -Alkyl,

25 R^5 jeweils verschieden oder gleich und gewählt aus C_1 - C_6 -Alkyl und Wasserstoff.

n ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10,

optional mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a



- 30 in denen die Variablen wie oben definiert sind,

in Gegenwart eines Katalysators miteinander zur Reaktion bringt.

- Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers und hypervverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Bei Dendrimern handelt es sich um molekular und strukturell einheitliche Makromoleküle mit einem hochsymmetrischen Aufbau. Sie werden in vielstufigen Synthesen aufgebaut, erfordern in den meisten Fällen den Einsatz von Schutzgruppenchemie und sind dementsprechend teuer. Beispielfhaft sei US 4,507,466 genannt.
- 10 Im Gegensatz dazu sind sogenannte hypervverzweigte Polymere sowohl molekular als auch strukturell uneinheitlich. Für eine Definition und einen Überblick von hypervverzweigten Polymeren siehe beispielsweise Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium, **2002**, 50, 1218 und sowie *Dendrimers and Dendrons, Concepts, Syntheses, Applications* von G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, Wiley-VCH, 2001. Zur
- 15 Synthese von hypervverzweigten Polymeren eignen sich insbesondere sogenannte AB_x -Moleküle. AB_x -Moleküle weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die miteinander unter Bildung einer Verknüpfung reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal im Molekül vorhanden, die Gruppe B mindestens zweimal, d.h. x ist eine ganze Zahl größer oder gleich 2. durch die Reaktion der AB_x -Moleküle miteinander entstehen unvernetzte hypervverzweigte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungsstellen. An den Kettenenden weisen hypervverzweigte Polymere dann fast ausschließlich B-Endgruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. **1997**, C37(3), 555 offenbart.
- 20
- 25 Aus WO 02/36697 ist bekannt, dass sich hypervverzweigte Polymere mit funktionellen Gruppen als Zusatz für Flüssigdruckfarben für beispielsweise den Flexodruck eignen.
- Modifizierte hochfunktionelle hypervverzweigte Polyester und Dendrimere auf Polyesterbasis sind als solche bekannt, siehe beispielsweise WO 96/19537, und werden bereits in einigen Anwendungen gebraucht, so beispielsweise als Schlagzähmodifikator. Dendrimere sind jedoch für den allgemeinen Gebrauch zu teuer, weil die Synthesen hohe Anforderungen an Ausbeuten der Aufbaureaktionen und Reinheit der Zwischen- und Endprodukte stellen und für den großtechnischen Gebrauch zu teure Reagenzien erfordern. Die Herstellung von durch konventionelle Veresterungsreaktionen hergestellten hypervverzweigten hochfunktionellen Polyestern erfordert üblicherweise recht drastische Bedingungen, vgl. WO 96/19537, beispielsweise hohe Temperaturen und/oder starke Säuren. Dadurch kann es zu Nebenreaktionen wie beispielsweise Dehydratisationsreaktionen, Decarboxylierungen und als Folge der Nebenreaktionen zu unerwünschten Verharzungen und Verfärbungen kommen.
- 30
- 35

I. Mievis und Y. Geerts präsentierten auf dem Belgium Polymer Group Meeting 2002 ein Poster, auf dem sie die Herstellung von hyperverzweigten Polyestern auf Basis von AB₂-Monomeren zeigten, die durch eine Michael-Addition von N,N-Diethanolamin an Methacrylat synthetisiert wurden. Genaue Daten zu dem erhaltenen Polymer wurden
5 nicht offenbart.

Lu Yin *et al.* offenbarten in Acta Polym. Sinica 2000, Band 4, S. 411 und Band 5, S. 554 die Synthese von hyperverzweigten Polyaminestern mit extrem breiter Molekulargewichtsverteilung (Band 4, Seite 412, Tabelle 2, Zeile 1 und 2). Weiterhin offenbaren Lu
10 Yin *et al.* Polyaminester mit extrem enger Molekulargewichtsverteilung (gleiche Tabelle, Zeile 3-5), die durch ein sogenanntes Pseudo-Einstufen-Verfahren hergestellt wurden. Das Pseudo-Einstufen-Verfahren besteht darin, dass man 1,1,1-Trimethylolpropan als sogenanntes Kernmolekül mit mehreren Portionen von N,N-Diethylol-3-amino-methylpropionat umsetzt. N,N-Diethylol-3-amino-methylpropionat wird aus Me-
15 thacrylsäure und N,N-Diethanolamin gewonnen, wobei man ein molares Verhältnis Methacrylsäure und N,N-Diethanolamin von 1:1 wählt. H. Wei *et al.* offenbarten in J. Appl. Polym. Sci. 2003, 87, 168, dass sich die so erhältlichen Dendrimere und hyperverzweigten Polymere nach Modifikation mit acrylischen Endgruppen photopolmerisieren lassen.

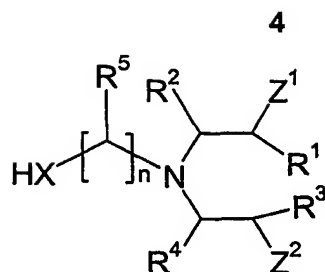
20 Die Eigenschaften der von H. Wei *et al.* publizierten hyperverzweigten Polymere sind jedoch für einige technischen Anwendungen nicht ausreichend. Insbesondere sind Molekulargewicht und Funktionalität der beschriebenen hyperverzweigten Polymere für viele technische Anwendungen nicht ausreichend.

25 Es bestand daher die Aufgabe, hyperverzweigte Polymere bereit zu stellen, die verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das neue hyperverzweigte Polymere hergestellt werden können.

30 Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe durch die eingangs definierten hyperverzweigten Polymere gelöst werden kann.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polymere, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Verfahren bezeichnet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens von Verbindungen der allgemeinen Formel I aus
40

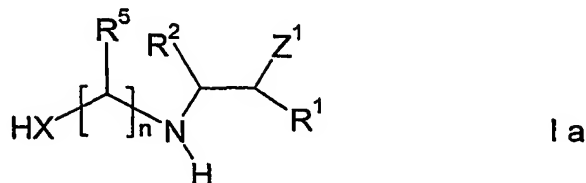


in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 5 X Schwefel oder bevorzugt Sauerstoff;
 R¹, R³ sind verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus Wasserstoff,
- 10 - C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 15 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.
- 20 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.
- 25 Ganz besonders bevorzugt sind R¹ und R³ jeweils gleich und gewählt aus Wasserstoff und Methyl.
- R², R⁴ sind verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus
- 30 - Wasserstoff,
- C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.
- 5 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.
- 10 Ganz besonders bevorzugt sind R² und R⁴ jeweils Wasserstoff.
- Z¹, Z² sind verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus COOH und bevorzugt COOR⁶, wobei die Reste R⁶ verschieden oder vorzugsweise gleich sind und ausgewählt aus
- 15 - C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 20 - Formyl,
- 25 - CO-C₁-C₆-Alkyl wie beispielsweise CO-CH₃ (Acetyl), n-Propionyl, iso-Propionyl, n-Butyryl, sec.-Butyryl, Pivaloyl, n-Valeroyl, n-Caproyl.
- R⁵ sind jeweils verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus
- 30 - C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl
- 35 - und insbesondere Wasserstoff.
- n ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10, bevorzugt bis 4 und besonders bevorzugt bis 3.
- 40 Durch Zugabe von Katalysator wird Verbindung mit der allgemeinen Formel I zur Reaktion gebracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man in Gegenwart einer Verbindung I a ausüben,



5

in der die Variablen wie oben stehend definiert sind. Übt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Verbindung I und I a aus, so ist es bevorzugt, wenn die Variablen einander entsprechen, d.h. R¹ aus Verbindung I und Verbindung I a sind jeweils gleich, R² aus Verbindung I und Verbindung I a sind jeweils gleich usw.

10

Man kann 0 bis 1000 Gew.-% Verbindung I a, bezogen auf Verbindung I, einsetzen, bevorzugt 0 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man in Anwesenheit oder Abwesenheit mindestens einer polyfunktionalen Verbindung durchführen, die als Kern oder englisch „core molecule“ dienen kann. Polyfunktionale Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen mit 2 oder mehr gleichen oder verschiedenen funktionellen Gruppen wie beispielsweise Säuren oder deren Derivate, wie Ester, Säurehalogenide oder Anhydride.

20

Beispielhaft seien genannt:

Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, sowie Mono- und Diester, insbesondere Mono- und Di-C₁-C₄-Alkylester, Halogenide und Anhydride der vorstehend genannten Dicarbonsäuren; wobei C₁-C₄-Alkyl gewählt wird aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl;

30

Tricarbonsäuren, wie Trimellitsäure (1,2,4-Benzoltricarbonsäure), 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, sowie Mono-, Di- und Triester, insbesondere Mono-, Di- und Tri-C₁-C₄-Alkylester, Halogenide und Anhydride der vorstehend genannten Tricarbonsäuren; wobei C₁-C₄-Alkyl gewählt wird aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl;

35

Tetracarbonsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Pyromellitsäure (Benzol-1,2,4,5 tetracarbonsäure), sowie Mono-, Di- und Triester, insbesondere Mono-, Di-Tri- und Tetra-C₁-C₄-Alkylester, Halogenide und Anhydride der vorstehend genannten Tetracarbonsäuren; wobei C₁-C₄-Alkyl gewählt wird aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl. Selbstverständlich können auch Mischungen der genannten Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren oder deren Derivaten eingesetzt werden.

Weiterhin sind zum Beispiel auch Di- oder Polyisocyanate als Kernmoleküle einsetzbar. Als Di- und Polyisocyanate kommen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate in Frage. Bevorzugte Di- oder Polyisocyanate sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und oligmeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat-Trimere, Hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-Trimere, Isophorondiisocyanat-Trimer, 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)-diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysin-alkylester-diisocyanat, wobei Alkyl für C₁ bis C₁₀ steht, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyl-isocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylidiisocyanat, Tolidindiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Weiterhin können beispielsweise Oligo- oder Polyisocyanate verwendet werden, die sich aus den genannten Di- oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen.

Selbstverständlich können auch Mischungen der genannten Isocyanate verwendet werden.

Wünscht man mindestens ein „core molecule“ einzusetzen, so verwendet man üblicherweise einen Überschuss an Verbindung der Formel I. Geeignete molare Überschüsse von Verbindung der Formel I sind beispielsweise 1:1 bis 1000:1, bezogen jeweils auf die Anzahl der funktionellen Gruppen des „core molecules“.

- Zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man vorzugsweise einen Katalysator. Geeignet sind beispielsweise Enzyme. Wenn man Enzyme einzusetzen wünscht, so ist die Verwendung von Lipasen und Esterasen bevorzugt. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind aus *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*,
5 *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor miehei*, *pig pancreas*, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus spp.*
10 und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.
- Bevorzugt setzt man Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel
15 oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 "Immobilization" Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.
- 20 Die Menge an eingesetztem Enzym beträgt üblicherweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten Verbindung I.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man nicht-enzymatische Katalysatoren ein.
25
- Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren.
- 30 Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH-Wert ≤ 6 , insbesondere ≤ 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $Al(OR)_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $Ti(OR)_4$ als saure
35 anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

C₁-C₁₀-Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

5

C₃-C₁₂-Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

- 10 Bevorzugt sind die Reste R in Al(OR)₃ bzw. Ti(OR)₄ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

- 15 Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R₂SnO, wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn oder als Fascat®-Marken kommerziell erhältlich ist.

- 20 Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

- 25 Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

- 30 Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

- 35 Wünscht man Katalysatoren auf Enzymbasis einzusetzen, so übt man das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 120°C aus. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von unter 100°C. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 40°C bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 60 bis 80°C.

- 40 Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei Temperatu-

ren von 80 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie bei-
10 spielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

Man kann jedoch auf die Verwendung von Lösemitteln verzichten, wenn Verbindung I oder wenn sämtliche Verbindungen unter Reaktionsbedingungen flüssig sind. Vor-
15 zugsweise verzichtet man in dem Falle, dass Verbindung I unter Reaktionsbedingungen flüssig ist, auf den Einsatz von Lösemittel.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlen-
20 dioxid, Stickstoff oder Edelgas, wobei insbesondere Argon und Stickstoff zu nennen sind.

Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 0,1 bis
25 500 mbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei 500 mbar bis Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umset-
30 zung bei 0,1 mbar bis Atmosphärendruck.

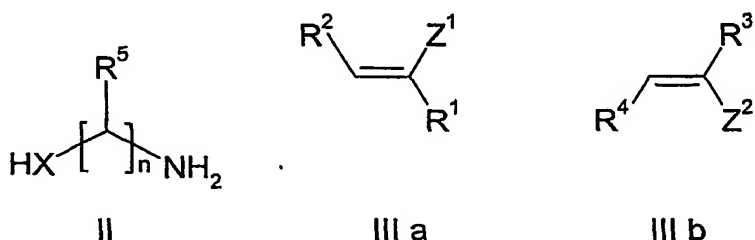
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv, das man zu Beginn der Reaktion zusetzen kann. Diese Ausführungsform ist dann bevorzugt, wenn man als Katalysator ein oder
35 mehrere Enzyme verwendet. Geeignet sind beispielsweise schwach saure Kieselgele, schwach saure Aluminiumoxide, Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, MgSO₄ und Na₂SO₄. Man kann während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man mit einem Wasserabscheider und Schleppmittel, um während der Reaktion gebildetes Wasser oder Alkohol oder Carbonsäure abzutrennen.

- 5 Die Reaktionsdauer kann üblicherweise im Bereich von 2 bis 48 Stunden betragen, bevorzugt sind 8 bis 36 Stunden.

- Die Aufarbeitung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hyperverzweigten Polymere kann durch allgemein übliche Operationen erfolgen. Man kann den
- 10 Katalysator abtrennen, beispielsweise durch Filtration oder andere Labor-übliche Methoden. Wenn man unter Verwendung eines Lösungsmittels gearbeitet hat, so engt man die Reaktionsmischung üblicherweise ein, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von geeigneten Mitteln, beispielsweise Wasser, und anschließendes Waschen und Trocknen.
- 15

- Verbindungen der allgemeinen Formel I und I a sind an sich bekannt. Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel II mit Olefinen der allgemeinen Formel III a und III b entsprechend einer Michael-Addition erhalten.
- 20



- Sind in Verbindungen der allgemeinen Formel I die Reste R^1 und R^3 , R^2 und R^4 , Z^1 und Z^2 jeweils paarweise gleich sind und n und die jeweils entsprechenden Reste R^5 jeweils identisch, so erfolgt die Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I durch Umsetzung von Verbindung der allgemeinen Formel II mit zwei Äquivalenten
- 25 III a.

- 30 Verbindungen der allgemeinen Formel I a lassen sich durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel II mit einem Äquivalent Olefin der Formel III a darstellen.

- Mischungen aus Verbindungen der allgemeinen Formel I und I a lassen sich besonders
- 35 dann leicht herstellen, wenn die Reste R^1 und R^3 , R^2 und R^4 , Z^1 und Z^2 jeweils paar-

weise gleich sind und n und die jeweils entsprechenden Reste R⁵ jeweils identisch sind. Dann ist es möglich, Verbindung II mit etwa 1,1 Äquivalenten Olefin III a umzusetzen und das anfallende Gemisch ohne weitere Aufarbeitung für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzen.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind hypervverzweigte Polymere, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren.

Die erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymere haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis 100.000 g/mol, bevorzugt 3000 bis 20.000 g/mol, besonders bevorzugt 3000 bis 7000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 4000 g/mol. Die Polydispersität Pd beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt bis 10. Sie sind üblicherweise sehr gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polymere in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

Die erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymere sind im Allgemeinen Carboxylgruppen-terminiert, wobei die Carboxylgruppen verestert sein können, und können zur Herstellung z. B. von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen, Druckfarben und Lacken vorteilhaft eingesetzt werden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur hydrophilen Modifizierung der erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymere sowie hydrophil modifizierte erfindungsgemäße hypervverzweigte Polymere. Zur Herstellung erfindungsgemäßer hydrophil modifizierter Polymere kann man von erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymeren ausgehen und diese mit einer hydrophilen Verbindung umsetzen, beispielsweise mit mindestens einem mehrwertigen Alkohol oder mit mindestens einem Alkanolamin.

Beispielhaft seien für bevorzugt verwendete mehrwertige Alkohole genannt: Alkohole mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, wie beispielsweise: Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehend genannten Alkohole. Bevorzugt kann man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit einsetzen.

40

- Beispielhaft seien für bevorzugt verwendete Alkanolamine genannt: Monoalkanolamine, N,N-Dialkylalkanolamine, N-Alkylalkanolamine, Dialkanolamine, N-Alkylalkanolamine und Trialkanolamine mit jeweils 2 bis 18 C-Atomen im Hydroxyalkylrest und gegebenenfalls jeweils 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen im Alkanolrest und gegebenenfalls 1 oder 2 C-Atomen im Alkylrest. Ganz besonders bevorzugt sind Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, n-Butyldiethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin und 2-Amino-2-methylpropanol-1. Ganz besonders bevorzugt sind Ammoniak und N,N-Dimethylethanolamin.
- 5 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hydrophob modifizierten hypervverzweigten Polymeren unter Verwendung der erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymere, und ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind hydrophob modifizierte hypervverzweigte Polymere, hergestellt durch erfindungsgemäße hydrophobe Modifizierung von erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymeren.
- 15 Zur Herstellung von erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten hypervverzweigten Polymeren geht man beispielsweise von erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymeren aus und setzt sie mit mindestens einem hydrophoben Alkohol um. Als hydrophobe Alkohole gelten beispielsweise Fettalkohole, das sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Alkohole mit gesättigten oder ungesättigten C₁₀-C₄₀-Alkoholen, oder Glycerin, das mit einem oder zwei Äquivalenten von gleichen oder verschiedenen Fettsäuren verestert ist, beispielsweise mit Ölsäure, Oleinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ricinussäure. Bevorzugte Beispiel ist Glycerinmonostearat.
- 20 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung modifizierte hypervverzweigte Polymere und ein Verfahren zur Modifizierung der erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymere mit ethylenisch ungesättigten Verbindung.
- 25 Zur Herstellung von erfindungsgemäßen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung modifizierten hypervverzweigten Polymeren geht man beispielsweise aus von mindestens einem erfindungsgemäßen hypervverzweigten Polymer und setzt dies mit mindestens einem Alkohol oder einem Amin um, der bzw. das seinerseits eine ethylenische Doppelbindung enthält. Beispiele für Alkohole, die ihrerseits mindestens eine ethylenische Doppelbindung aufweise, sind 2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, ω-Hydroxy-n-butyl(meth)acrylat sowie weitere mit (Meth)acrylsäure veresterte Di- und Polyole, in denen mindestens eine Hydroxygruppe unverestert ist. Beispielhaft seien genannt: Trimethylolpropanmonoacrylat, Trimethylolpropanodiacrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittriallylether, Pentaerythrit-
- 30
- 35
- 40

di(meth)acrylatmonostrearat. Weiterhin sind ungesättigte Ether von Di- und Polyolen geeignet, in denen mindestens eine Hydroxygruppe unverethert ist, beispielsweise Trimethylolpropandiallylether, Trimethylolpropanmonoallylether, 1,6-Hexandiolmonovinylether. Weiterhin seien ungesättigte Alkohole genannt wie beispielsweise

5 Hex-1-en-3-ol, Hex-2-en-1-ol.

Beispielhaft für geeignete Amine seien Allylamin und Hex-1-en-3-amin genannt.

10 Erfindungsgemäße mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung modifizierte hypververzweigte Polymere eignen sich insbesondere zur Herstellung von Drucklacken.

15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hypververzweigten Polymeren zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, beispielsweise Polycarbonaten, Polyurethanen und Polyethern. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen-terminierten hypververzweigten Polymeren zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten wie Polycarbonaten oder Polyurethanen.

20 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen hypververzweigten Polymeren sowie der aus erfindungsgemäßen hypververzweigten Polymeren hergestellten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte als Komponente von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen und Lacken. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Klebstoffe, Beschichtungen,
25 Schaumstoffe, Überzüge und Lacke, enthaltend die erfindungsgemäßen hypververzweigten Polymere. Sie zeichnen sich durch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus.

30 Ein weiterer bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Druckfarben, insbesondere Verpackungsdruckfarben für den Flexo- und/oder Tiefdruck, die mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, wobei es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um ein erfindungsgemäßes hypververzweigtes Polymer handelt.

35 Erfindungsgemäße hypververzweigte Polymere können im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Gemisch mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden. Beispiele für andere Bindemittel für erfindungsgemäße Druckfarben umfassen Polyvinylbutyral, Nitrocellulose, Polyamide, Polyacrylate oder Polyacrylat-Copolymere. Besonders vorteilhaft hat
40 sich die Kombination mindestens eines erfindungsgemäßen hypververzweigten Poly-

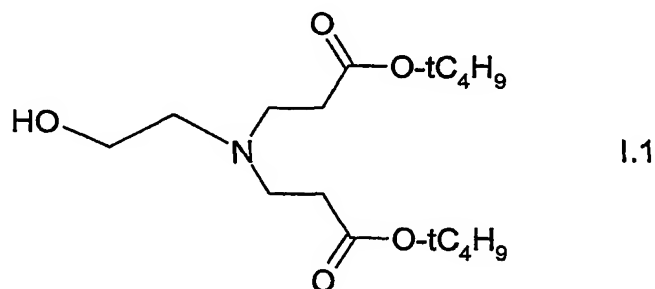
- mers mit Nitrocellulose erwiesen. Die Gesamtmenge aller Bindemittel in der erfindungsgemäßen Druckfarbe beträgt üblicherweise 5 – 35 Gew.-%, bevorzugt 6 – 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 – 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Bestandteile. Das Verhältnis von erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polymeren zu der Gesamtmenge aller Bindemittel liegt üblicherweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, wobei aber die Menge an hyperverzweigtem Polymer im Regelfalle 3 Gew. %, bevorzugt 4 Gew. % und besonders bevorzugt 5 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe nicht unterschreiten sollte.
- Es kann ein einzelnes Lösemittel oder auch ein Gemisch mehrerer Lösemittel eingesetzt werden. Als Lösemittel prinzipiell geeignet sind die üblichen Lösemittel für Druckfarben, insbesondere Verpackungsdruckfarben. Insbesondere geeignet als Lösemittel für die erfindungsgemäße Druckfarbe sind Alkohole wie beispielsweise Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, substituierte Alkohole wie beispielsweise Ethoxypropanol, Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propyl oder n-Butylacetat. Als Lösungsmittel ist weiterhin Wasser prinzipiell geeignet. Besonders bevorzugt als Lösemittel ist Ethanol bzw. Gemische, die zu einem überwiegenden Teil aus Ethanol bestehen. Unter den prinzipiell möglichen Lösemitteln trifft der Fachmann je nach den Löslichkeitseigenschaften des Polymers und der gewünschten Eigenschaften der Druckfarbe eine geeignete Auswahl. Es werden üblicherweise 40 bis 80 Gew.-% Lösemittel bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe eingesetzt.
- Als Farbmittel können übliche Farbstoffe, insbesondere übliche Pigmente eingesetzt werden. Beispiele sind anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-Pigmente oder Eisenoxidpigmente, Interferenzpigmente, Ruße, Metallpulver wie insbesondere Aluminium, Messing oder Kupferpulver, sowie organische Pigmente wie Azo-, Phthalocyanin- oder Isoindolin-Pigmente. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Farbstoffe oder Farbmittel eingesetzt werden sowie außerdem lösliche organische Farbstoffe. Es werden üblicherweise 5 bis 25 Gew.-% Farbmittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.
- Erfindungsgemäße Druckfarben und insbesondere erfindungsgemäße Verpackungsdruckfarben können optional weitere Additive und Hilfsstoffe umfassen. Beispiele für Additive und Hilfsstoffe sind Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxidhydrat oder Aluminium- bzw. Magnesiumsilikat. Wachse erhöhen die Abriebfestigkeit und dienen der Erhöhung der Gleitfähigkeit. Beispiele sind insbesondere Polyethylenwachse, oxidierte Polyethylenwachse mit einem M_w im Bereich von 1500 bis 20.000 g/mol, Petroleumwachse oder Ceresinwachse. Fettsäureamide können zur Erhöhung der Oberflä-

- chenglätte eingesetzt werden. Weichmacher dienen der Erhöhung der Elastizität des getrockneten Films. Beispiele sind Phthalsäureester wie Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Citronensäureester oder Ester der Adipinsäure. Zum Dispergieren der Pigmente können Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Bei der erfindungsgemäßen Druckfarbe kann vorteilhaft auf Haftvermittler verzichtet werden, ohne dass die Verwendung von Haftvermittlern damit ausgeschlossen sein soll. Die Gesamtmenge aller Additive und Hilfsstoffe übersteigt üblicherweise nicht 20 Gew.-% bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe und beträgt bevorzugt 0 – 10 Gew.-%.
- Die Herstellung von erfindungsgemäßen Verpackungsdruckfarben kann in prinzipiell bekannter Art durch intensives Vermischen bzw. Dispergieren der Bestandteile in üblichen Apparaturen wie beispielsweise einem oder mehreren Dissolvern, einem oder mehreren Rührwerkskugelmøhlen oder einem oder mehreren Dreiwalzenstøhlen erfolgen. Vorteilhaft wird zunæchst eine konzentrierte Pigmentdispersion mit einem Teil der Komponenten und einem Teil Løsemittel hergestellt, die anschließend mit erfindungsgemæßem hyperverzweigtem Polymer, gegebenenfalls weiteren Bestandteilen und weiterem Løsemittel zur fertigen Druckfarbe weiter verarbeitet wird.
- Ein weiterer bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Drucklacke, die mindestens ein Løsemittel oder ein Gemisch verschiedener Løsemittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfassen, wobei es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen erfindungsgemæßes hyperverzweigtes Polymer handelt, sowie die Verwendung der erfindungsgemæßen Drucklacke zum Grundieren, als Schutzlack sowie zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.
- Erfindungsgemæße Drucklacke enthalten keine Farbmittel, weisen aber abgesehen davon die gleichen Bestandteile auf wie die oben beschriebenen erfindungsgemæßen Druckfarben. Die Mengen der øbrigen Komponenten erhøhen sich dementsprechend.
- Es wurde gefunden, dass durch die Verwendung von erfindungsgemæßen Druckfarben, insbesondere Verpackungsdruckfarben, bzw. Drucklacken mit Bindemitteln auf Basis von hyperverzweigten Polymeren Mehrschichtmaterialien mit hervorragender Haftung zwischen den einzelnen Schichten erhalten werden können. Der Zusatz von Haftvermittlern ist nicht erforderlich. In vielen Fællen können ohne Verwendung von Haftvermittler sogar bessere Ergebnisse erzielt werden, als wenn Haftvermittler zugesetzt werden. Insbesondere auf polaren Folien konnte die Haftung deutlich verbessert werden.

Arbeitsbeispiele

1. Herstellung von hypervverzweigtem Polymer 1

- 5 In einem Vierhalskolben, der mit einem Rührer und Stickstoff-Einleitungsrohr ausgerüstet war, wurden unter Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur 33,4 g (0,55 mol) Ethanolamin vorgelegt und tropfenweise 141 g (1,1 mol) tert.-Butylacrylat zugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Zimmertemperatur gerührt, bis die Michael-Addition
10 beendet war (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie), was nach etwa 2 Stunden der Fall war. Man erhielt N,N-(Di-tert.-Butylpropionato)-aminoethan-2-ol (I.1).

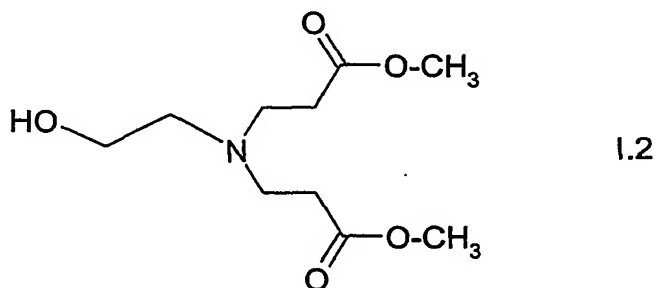


- Es wurden 0,17 g (1000 ppm) Di-n-butylzinnoxid, kommerziell erhältlich als Fascat®
15 4201 (E-Coat, ELF Atochem) zugegeben und auf 130°C erhitzt. Es wurde ein Druck von 200 mbar eingestellt, um das während der Reaktion gebildete tert.-Butanol abzutrennen. Nach 10 Stunden wurde der Druck auf 50 und dann weiter auf 0,1 mbar reduziert. Nach 15 Stunden wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt ein zähes, öliges Harz.

- 20 Molmassenbestimmung (GPC): M_n 4800 g/mol; M_w 7600 g/mol. Säule: stationäre Phase: Polystyrol-Hexafluorisopropanol-Gel. Mobile Phase: 0,05 Gew.-% Kaliumtrifluoracetat in Hexafluorisopropanol; Standard: Polymethylmethacrylat.

2. Herstellung von hypervernetztem Polymer 2

In einem Vierhalskolben, der mit einem Rührer und Stickstoff-Einleitungsrohr ausgerüstet war, wurden unter Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur 50 g (0,82 mol) E-
5 thanolamin vorgelegt und tropfenweise 141 g (1,6 mol) Acrylsäuremethylester zugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Zimmertemperatur gerührt, bis die Michaeladdition beendet war (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie), was nach etwa 2 Stunden der Fall war. Man erhielt N,N-Di-(methylpropionato)-aminoethan-2-ol (1.2).



10

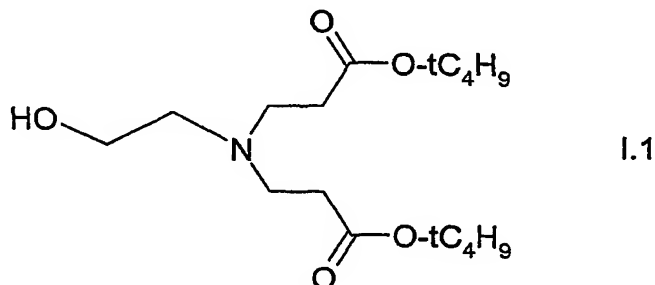
Es wurden 0,19 g (1000 ppm) Di-n-butylzinnoxid, kommerziell erhältlich als Fascat®
4201 (E-Coat, ELF Atochem) zugegeben und dann auf 130°C erhitzt. Es wurde ein
Druck von 200 mbar eingestellt, um das während der Reaktion gebildete Methanol ab-
zutrennen. Nach 10 Stunden wurde der Druck auf 50 mbar und dann weiter auf
15 0,1 mbar reduziert.

Nach 4 Stunden wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt ein zähes, öliges,
blass gelbes Harz.

20 Molmassenbestimmung (GPC): M_n 3700 g/mol; M_w 6000 g/mol, Bedingungen: wie unter Beispiel 1.

3. Herstellung von hypervverzweigtem Polymer 3

- 5 In einem Vierhalskolben, der mit einem Rührer und Stickstoff-Einleitungsrohr ausgerüstet war, wurden unter Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur 33,4 g (0,55 mol) Ethanolamin vorgelegt und tropfenweise 141 g (1,1 mol) tert.-Butylacrylat zugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde bei Zimmertemperatur gerührt, bis die Michael-Addition beendet war (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie), was nach etwa 2 Stunden der Fall war. Man erhielt N,N-(Di-tert.-Butylpropionato)-aminoethan-2-ol (I.1).



10

- Es wurden 0,17 g (1000 ppm) Di-n-butylzinnoxid zugegeben, kommerziell erhältlich als Fascat® 4201 (E-Coat, ELF Atochem), und auf 130°C erhitzt. Es wurde ein Druck von 200 mbar eingestellt, um das während der Reaktion gebildete tert.-Butanol abzutrennen. Nach 10 Stunden wurde der Druck auf 50 mbar und dann weiter auf 0,1 mbar reduziert und die Temperatur bei 130°C gehalten.

- 20 Nach 210 Minuten wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Stickstoff ein Druck von 1 bar eingestellt. Anschließend wurden 33,4 g (0,55 mol) Ethanolamin zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für eine halbe Stunde auf 140°C erhitzt. Anschließend wurde der Druck auf 25 mbar reduziert und für eine weitere Stunde bei 140°C und 25 mbar erhitzt, um tert.-Butanol abzudestillieren.

- 25 Nach 5 Stunden wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Stickstoff ein Druck von 1 bar eingestellt. Man erhielt ein zähes, öliges Harz, welches sich mühelos in Wasser lösen ließ.

Anwendungsbeispiele: Herstellung von Druckfarben

Es wurden Flexodruckfarben F1.1 und F1.2 durch intensives Vermischen der folgenden Komponenten hergestellt, wobei unter Flexodruckfarben Druckfarben für den Flexo-
 5 druck zu verstehen sind.

	70,0 g	blaue Pigment-Präparation auf Basis Pigment blue 15:4 (BASF Drucksysteme GmbH)
	6,0 g	Hyperverzweigtes Polymer 1 (nur für Flexodruckfarbe F1.1)
10	6,0 g	Hyperverzweigtes Polymer 2 (nur für Flexodruckfarbe F1.2)
	8,0 g	Nitrocellulose (Wolf)
	1,0 g	Oleamid (Croda)
	0,5 g	Polyethylenwachs mit einem M_w von 3500 g (BASF Aktiengesellschaft), hergestellt durch Polymerisation von Ethylen bei 1700 bar und 210°C in einem Hochdruckautoklaven, beschrieben von M. Buback <i>et al.</i> , <i>Chem. Ing. Tech.</i> 1994 , 66, 510;
15		
	10,5 g	Ethanol
	2,0 g	Haftvermittler $Ti(acac)_3$; acac: Acetylacetonat

20 In einer zweiten Serie wurden Flexodruckfarben F 2.1 und F 2.2 durch intensives Vermischen der folgenden Komponenten hergestellt:

	70,0 g	blaue Pigment-Präparation auf Basis Pigment blue 15:3 (BASF Drucksysteme)
25	6,0 g	Hyperverzweigtes Polymer 1 (nur für Flexodruckfarbe F2.1)
	6,0 g	Hyperverzweigtes Polymer 2 (nur für Flexodruckfarbe F2.2)
	8,0 g	Nitrocellulose (Wolf)
	1,0 g	Oleamid (Croda)
	0,5 g	Polyethylenwachs mit einem M_w von 3500 g (BASF Aktiengesellschaft), hergestellt durch Polymerisation von Ethylen bei 1700 bar und 210°C in einem Hochdruckautoklaven, beschrieben von M. Buback <i>et al.</i> , <i>Chem. Ing. Tech.</i> 1994 , 66, 510;
30		
	10,5 g	Ethanol

35 Zu Vergleichszwecken wurden außerdem Flexodruckfarben mit konventionellen Polyurethan-Bindemitteln hergestellt (PUR 7313 (BASF)). In Tabelle 1 sind die Formulierungen zusammengestellt:

Tabelle 1: Zusammensetzung der getesteten Druckfarben

Nr.	Bindemittel	Haftvermittler
Flexodruckfarbe 1.1	Hyperverzweigtes Polymer 1	Ti(acac)3
Flexodruckfarbe 2.1	Hyperverzweigtes Polymer 1	-
Flexodruckfarbe 1.2	Hyperverzweigtes Polymer 2	Ti(acac)3
Flexodruckfarbe 2.2	Hyperverzweigtes Polymer 2	-
Flexodruckfarbe V4	PUR 7313 (BASF Drucksysteme GmbH)	Ti(acac)3
Flexodruckfarbe V5	PUR 7313 (BASF Drucksysteme GmbH)	-

Haftung auf Substraten

- Es wurde die Haftung der erfindungsgemäßen Flexodruckfarben auf polaren Folien aus Polyamid und PET sowie auf einer unpolaren Folie aus Polypropylen bestimmt.

Messmethode:

- Das Prüfverfahren „Tesafestigkeit“ dient zur Bestimmung der Haftung eines Druckfarbenfilms auf dem Bedruckstoff.

Durchführung der Prüfung

- Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wurde auf der jeweiligen Folie aufgedruckt oder mit einem 6 μm -Rakel aufgezogen. Ein Tesabandstreifen (Klebeband mit 19 mm Breite (Artikel BDF 4104), Beiersdorf AG) wurde auf den Druckfarbenfilm aufgeklebt, gleichmäßig angedrückt und nach 10 Sekunden wieder abgerissen. Dieser Vorgang wurde auf derselben Stelle des Prüflings jeweils mit neuen Tesabandstreifen viermal durchgeführt. Jeder Tesastreifen wurde nacheinander auf weißes Papier, bei weißen Farben auf Schwarzpapier aufgeklebt. Die Prüfung erfolgte sofort nach Applikation der Flexodruckfarbe.

Auswertung

- Es erfolgte eine visuelle Prüfung der Oberfläche der bedruckten Folie auf Beschädigung. Die Benotung erfolgte von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut). In Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der Tests zusammengefasst.

Tabelle 2: Testergebnisse mit Flexodruckfarben, die Haftvermittler enthalten

	Polypropylen-Folie (MB 400)	PET-Folie (Melinex 800)	Polyamid-Folie (Walomid XXL)
Flexodruckfarbe 1.1	5	5	2
Flexodruckfarbe 1.2	5	4	2
Flexodruckfarbe V4	5	3	1

10 Tabelle 3: Testergebnisse mit Druckfarben, die keinen Haftvermittler enthalten

	Polypropylen-Folie (MB 400)	PET-Folie (Melinex 800)	Polyamid-Folie (Walomid XXL)
Flexodruckfarbe 2.1	5	5	2
Flexodruckfarbe 2.2	5	5	2
Flexodruckfarbe V5	1	1	1

Herstellung von Verbundmaterialien

- 15 Mit den Druckfarben 1.1 bis V5 wurden Mehrschichtmaterialien mit verschiedenen Folien hergestellt. Die Qualität der Verbunde wird durch die Bestimmung der Verbundhaftung zwischen zwei durch Kaschierung verbundenen Folien bestimmt.

Anwendungsbeispiele 4 - 9

20

Allgemeine Arbeitsvorschrift

- Die auf Druckviskosität verdünnte Flexodruckfarbe wurde auf Folie 1 als Bedruckstoff angedruckt. Parallel dazu wird die Kaschierfolie (Folie 2) mit einer Kleber-Härter-Mischung (R&H MOR-FREE A 4123 / Härter C88) so beschichtet, dass eine Filmdicke von etwa 6 μm resultierte. Beide Folien wurden anschließend so verpresst, dass die Druckfarbe und der Kleber in Kontakt kamen. Nach dem Verpressen wurden die so erhältlichen Verbundfolien 3 Tage bei 60°C gelagert und danach der Verbundwert bestimmt. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Testmethode:

Mess- und Prüfgeräte: Zugfestigkeitsprüfgerät Fa. Zwick
Stanzwerkzeug (Breite: 15 mm)

5

Von dem zu testenden Verbundmaterial wurden mindestens je 2 Steifen (Breite 15 mm) längs und quer zur Folienbahn zugeschnitten. Zur Erleichterung der Trennung (Delaminierung) des Verbundes wurden die Enden der ausgestanzten Streifen in ein geeignetes Lösungsmittel (z.B. 2-Butanon) getaucht, bis sich die Materialien voneinander lösen. Danach wurde das Muster sorgfältig getrocknet. Die delaminierten Enden der Prüflinge wurden in das Zugfestigkeitsprüfgerät eingespannt. Der weniger dehnfähige Film wurde dazu in die obere Klemme eingelegt. Beim Anlauf der Maschine wurde das Ende des Musters im rechten Winkel zur Zugrichtung gehalten, wodurch ein konstanter Zug gewährleistet wurde. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 100 mm/min, der Abzugswinkel der getrennten Filme zum nicht getrennten Komplex 90°.

15

Auswertung:

Abgelesen wurde der Verbundwert als Mittelwert, Angabe in N / 15 mm.

20

Tabelle 4: Ergebnisse zu den Verbundfolien

Beispiel	Folie 1 Bedruckstoff	Folie 2 Kaschierfolie	Flexodruck- farbe	Haftvermittler	Verbundwert [N / 15 mm]
4	Polyamid	PE	1.1	Ti(acac) ₃	6,3
5	Polyamid	PE	2.1	-	5,2
6	PET	PE	1.1	Ti(acac) ₃	4,3
7	PET	PE	2.1	-	4,1
8	PP	PE	1.1	Ti(acac) ₃	3,2
9	PP	PE	2.1	-	3,9

Polyamid-Folie: Walomid XXL, PET-Folie: Melinex 800, PP-Folie MB 400.

25

Die Testergebnisse zeigen, dass die Haftung der erfindungsgemäßen Flexodruckfarben auch auf chemisch verschiedenen Folientypen durch die Verwendung der hyperverzweigten Polyesteramine im Vergleich zu konventionellen Bindemitteln deutlich verbessert wurden. Man kann auf Haftvermittler verzichten und dennoch sehr gute Ergebnisse erzielen.

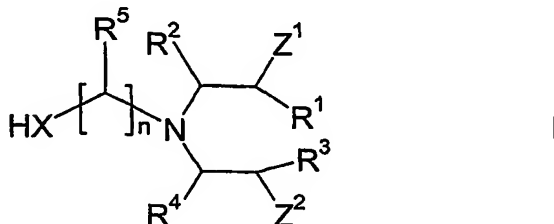
30

Erfindungsgemäße Verbundfolien, hergestellt unter Verwendung von Flexodruckfarben, die hypervverzweigte Polyesteramine enthalten, zeigen insbesondere bei Verwendung von polaren Folien eine hervorragende Haftung. Dieses Ergebnis ist umso überraschender, als die Tests mit Tesabandstreifen *dieses Ergebnis nicht erwarten ließen.*

Patentansprüche

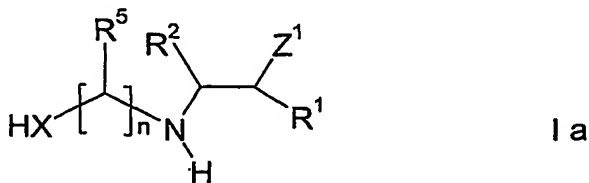
1. Verfahren zur Herstellung von hyperververzweigten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- X gewählt aus Schwefel oder Sauerstoff,
- 10 R^1, R^3 verschieden oder gleich und gewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl,
- 15 R^2, R^4 verschieden oder gleich und gewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl,
- Z^1, Z^2 verschieden oder gleich und gewählt aus $COOH$ und $COOR^6$, wobei die Reste R^6 verschieden oder gleich sind und ausgewählt aus C_1 - C_6 -Alkyl, Formyl, CO - C_1 - C_6 -Alkyl,
- 20 R^5 jeweils verschieden oder gleich und gewählt aus C_1 - C_6 -Alkyl und Wasserstoff.
- 25 n ist eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10,
- optional mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a



- in denen die Variablen wie oben definiert sind,
- 30 in Gegenwart eines Katalysators miteinander zur Reaktion bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I die Reste R^1 und R^3 gleich sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I die Reste R^2 und R^4 gleich sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I die Reste Z^1 und Z^2 jeweils COOH bedeuten.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I die Reste Z^1 und Z^2 jeweils COOR⁶ bedeuten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I die Reste R^6 jeweils gleich sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I R^1 und R^3 jeweils gleich sind und aus Methyl und Wasserstoff gewählt sind, die Reste R^2 und R^4 jeweils Wasserstoff bedeuten und die Reste Z^1 und Z^2 jeweils COOR⁶ bedeuten.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man 0 bis 1000 Gew.-% Verbindung der allgemeinen Formel I a, bezogen auf Verbindung der allgemeinen Formel I, einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von mindestens einer polyfunktionalen Verbindung durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von mindestens einem Enzym durchführt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder einem Gemisch aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren durchführt.
12. Hyperverzweigte Polymere, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verfahren zur Herstellung von hydrophil modifizierten hypervverzweigten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man hypervverzweigte Polymere nach Anspruch 12 mit einer hydrophilen Verbindung umsetzt.
- 5 14. Hydrophil modifizierte hypervverzweigte Polymere, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 13.
- 10 15. Verfahren zur Herstellung von hydrophob modifizierten hypervverzweigten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man hypervverzweigte Polymere nach Anspruch 12 mit mindestens einem hydrophoben Alkohol umsetzt.
16. Hydrophob modifizierte hypervverzweigte Polymere, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 15.
- 15 17. Verfahren zur Herstellung von mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung modifizierten hypervverzweigten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man hypervverzweigte Polymere nach Anspruch 12 mit mindestens einem Alkohol oder einem Amin umsetzt, der bzw. das seinerseits eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist.
- 20 18. Mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung modifizierte hypervverzweigte Polymere, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 17.
- 25 19. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren nach Anspruch 12 zur Herstellung von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen, Druckfarben und Lacken, insbesondere Drucklacken.
20. Druckfarben, hergestellt unter Verwendung von hypervverzweigten Polymeren nach Anspruch 12.
- 30 21. Drucklacke, hergestellt unter Verwendung von hypervverzweigten Polymeren nach Anspruch 12 oder von mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung modifizierten hypervverzweigten Polymeren nach Anspruch 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 561 214 A (GINDIN LYUBA K ET AL) 1 October 1996 (1996-10-01) column 2, line 49 - line 50	1-21
A	WO 96/02588 A (DSM NV ; BRABANDER VAN DEN BERG ELLEN M (NL); HAAN ANDRE BANIER DE (NL) 1 February 1996 (1996-02-01) example II	1-21



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2004

Date of mailing of the international search report

14/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006911

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5561214	A	01-10-1996	AT 206145 T	15-10-2001
			CA 2172578 A1	19-11-1996
			DE 69615444 D1	31-10-2001
			DE 69615444 T2	11-07-2002
			EP 0743335 A2	20-11-1996
			ES 2164184 T3	16-02-2002
			JP 3537955 B2	14-06-2004
			JP 8311174 A	26-11-1996
<hr/>				
WO 9602588	A	01-02-1996	NL 9401179 A	01-03-1996
			WO 9602588 A1	01-02-1996
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006911

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G83/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 561 214 A (GINDIN LYUBA K ET AL) 1. Oktober 1996 (1996-10-01) Spalte 2, Zeile 49 – Zeile 50	1-21
A	WO 96/02588 A (DSM NV ; BRABANDER VAN DEN BERG ELLEN M (NL); HAAN ANDRE BANIER DE (NL) 1. Februar 1996 (1996-02-01) Beispiel II	1-21

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5561214	A	01-10-1996	AT 206145 T 15-10-2001
		CA 2172578 A1 19-11-1996	
		DE 69615444 D1 31-10-2001	
		DE 69615444 T2 11-07-2002	
		EP 0743335 A2 20-11-1996	
		ES 2164184 T3 16-02-2002	
		JP 3537955 B2 14-06-2004	
		JP 8311174 A 26-11-1996	
WO 9602588	A	01-02-1996	NL 9401179 A 01-03-1996
		WO 9602588 A1 01-02-1996	